



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2021년04월06일  
(11) 등록번호 10-2236436  
(24) 등록일자 2021년03월31일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>H01M 50/409 (2021.01) H01M 10/0525 (2010.01)<br/>H01M 50/40 (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>H01M 50/446 (2021.01)<br/>H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7033742</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년04월29일<br/>심사청구일자 2019년04월17일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년11월26일</p> <p>(65) 공개번호 10-2016-0003137</p> <p>(43) 공개일자 2016년01월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2014/035947</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/179355<br/>국제공개일자 2014년11월06일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>61/817,119 2013년04월29일 미국(US)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>KR1020120110111 A*<br/>KR1020130036043 A*<br/>*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자<br/>옵토도트 코퍼레이션<br/>미국, 엠에이 01434, 데븐스, 31 맥아더 아베뉴</p> <p>(72) 발명자<br/>에이비슨, 데이비드, 더블유.<br/>미국 01469 매사추세츠주 페즌트 리지 로드 17<br/>신기, 슈레이안스<br/>미국 01850 매사추세츠주 로웰 아파트 #23 에이킨<br/>에비뉴 199<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>김정훈</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 19 항

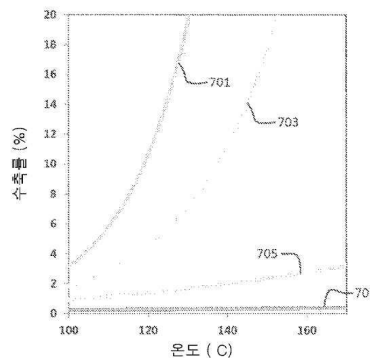
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 **열 전도율을 갖는 나노기공성 복합체 분리기들**

**(57) 요약**

나노기공성 무기 물질 및 유기 폴리머 물질을 포함하는 배터리들 및 캐패시터들 내에서의 사용을 위한 나노기공성 복합체 분리기들이 개시된다. 무기 물질은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO(OH) 또는 보헤마이트, AlN, BN, SiN, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 또는 이들의 조합들을 포함할 수 있다. 나노기공성 복합체 분리기는 35-50% 또는 40-45%의 기공률을 가질 수 있다. 나노기공성 복합체 분리기의 평균 기공 크기는 10-50nm일 수 있다. 분리기는 기판을 무기 물질, 유기 물질, 및 용매를 포함하는 분산으로 코팅함으로써 형성될 수 있다. 코팅이 건조되면 코팅은 기판으로부터 제거될 수 있고, 따라서 나노기공성 복합체 분리기를 형성할 수 있다. 나노기공성 복합체 분리기는 200° C가 넘는 온도들에서 열 전도율 및 치수 안정성을 제공할 수 있다.

**대표도** - 도7



(52) CPC특허분류

*H01M 50/403* (2021.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

**파텔, 찬드라칸트 씨.**

미국 01803 매사추세츠주 벨링턴 선셋 드라이브 34

**쿄모, 찰스, 알. 주니어**

미국 01450 매사추세츠주 그로튼 드럼린 힐 로드

37

---

**임, 사무엘**

미국 01905 매사추세츠주 린 가필드 에비뉴 90

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

가요성의(flexible) 다공성(porous) 복합체(composite) 배터리 분리기(separator)에 있어서,

제1 그룹 및 제2 그룹의 무기 입자들 -

상기 제1 그룹의 무기 입자들은 제1 입자 크기를 갖는 보헤마이트(boehmite) 입자들을 포함하고,

상기 제2 그룹의 무기 입자들은 실리카(silica), 산화지르코늄(zirconium oxide) 및 상기 제1 입자 크기와 상이한 제2 입자 크기를 갖는 보헤마이트 입자들로 구성된 군으로부터 선택됨 - ; 및

고분자 바인더(polymeric binder)

를 포함하고,

상기 제1 그룹의 무기 입자들과 상기 제2 그룹의 무기 입자들은 상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기를 형성하기 위해, 상기 고분자 바인더 내에 분산되고,

상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기는 추가적인 고분자 분리층을 포함하지 않으며,

상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기는 ASTM E1461 방법에 의해 측정될 때 25 °C에서 적어도 0.6 W/m-K의 열 전도율(thermal conductivity)을 갖는,

개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기는 200° C의 온도에서 적어도 한 시간 동안 노출될 때 1% 미만의 수축률(shrinkage)을 나타내는,

개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기는 220 °C의 온도에서 한 시간 동안 노출될 때 1% 미만의 수축률을 나타내는,

개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 무기 입자들은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, BN, 및 ZnO 중 적어도 하나를 더 포함하는,

개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 무기 입자들은 65%와 95% 사이의 보헤마이트를 포함하고, BN을 더 포함하는,

개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
 상기 무기 입자들은 65%와 95% 사이의 보헤마이트를 포함하고, AlN을 더 포함하는,  
 가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

**청구항 7**

제1항에 있어서,  
 10nm와 90nm 사이의 평균 기공 크기(pore size)를 갖는,  
 가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
 기공들의 1% 미만은 10nm 내지 90nm 외의 크기를 갖는,  
 가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

**청구항 9**

제1항에 있어서,  
 35%와 50% 사이의 기공률(porosity)을 갖는,  
 가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
 상기 고분자 바인더는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride; PVdF) 및 그 코폴리머들, 폴리비닐 에테르들, 우레탄들, 아크릴들(acrylics), 셀룰로식들(cellulosics), 스티렌-부타디엔 코폴리머들, 자연 고무들, 키토산, 니트릴 고무들, 실리콘 엘라스토머들, PEO 또는 PEO 코폴리머들, 폴리포스파젠들, 및 이들의 조합들 중 적어도 하나로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머를 포함하는,  
 가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

**청구항 11**

제1항에 있어서,  
 상기 가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기의 상기 열 전도율은 25° C에서보다 50° C에서 더 높은,  
 가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

**청구항 12**

제1항에 있어서,  
 상기 가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기는 기공 부피를 갖고, 상기 기공 부피의 90% 초과는 100nm 미만의 기공 직경을 갖는 기공들을 포함하는,  
 가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기.

**청구항 13**

전기화학적 셀에 있어서,  
 애노드;

캐소드;

리튬염을 포함하는 무기 전해질; 및

가요성의 다공성 복합체 배터리 분리기

를 포함하고,

상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기는,

제1 그룹 및 제2 그룹의 무기 입자들 -

상기 제1 그룹의 무기 입자들은 제1 입자 크기를 갖는 보헤마이트 입자들을 포함하고,

상기 제2 그룹의 무기 입자들은 실리카, 산화지르코늄 및 상기 제1 입자 크기와 상이한 제2 입자 크기를 갖는 보헤마이트 입자들로 구성된 군으로부터 선택됨 -; 및

고분자 바인더

를 포함하고,

상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기는 ASTM E1461 방법에 의해 측정될 때 25 °C에서 적어도 0.6 W/m-K의 열 전도율을 갖고,

상기 제1 그룹의 무기 입자들과 상기 제2 그룹의 무기 입자들은 상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기를 형성하기 위해, 상기 고분자 바인더 내에 분산되고,

상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기는 추가적인 고분자 분리층을 포함하지 않는,

전기화학적 셀.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기는 200 °C의 온도에서 적어도 한 시간 동안 노출될 때 1% 미만의 수축률을 나타내는,

전기화학적 셀.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 무기 물질은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, BN, 및 ZnO 중 적어도 하나를 더 포함하는,

전기화학적 셀.

#### 청구항 16

제13항에 있어서,

상기 고분자 바인더는 폴리비닐리덴 디플루오라이드 및 그 코폴리머들, 폴리비닐 에테르들, 우레탄들, 아크릴들, 셀룰로오스들, 스티렌-부타디엔 코폴리머들, 자연 고무들, 키토산, 니트릴 고무들, 실리콘 엘라스토머들, PEO 또는 PEO 코폴리머들, 폴리포스파젠들, 및 이들의 조합들 중 적어도 하나로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머를 포함하는,

전기화학적 셀.

#### 청구항 17

제13항에 있어서,

상기 개요성의 다공성 복합체 배터리 분리기의 상기 열 전도율은 25 °C에서보다 50 °C에서 더 높은,

전기화학적 셀.

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

삭제

**청구항 27**

가요성 복합체 세라믹 분리기에 있어서,

폴리머;

상기 폴리머 내에 균일하게 분산된 제1 무기 미립자 물질;

상기 폴리머 내에 균일하게 분산된 제2 무기 미립자 물질 - 상기 제2 무기 미립자 물질은 상기 제1 무기 미립자 물질과 크기 또는 조성(composition)이 상이함 -

을 포함하고,

상기 개요성 복합체 세라믹 분리는 상기 제1 및 상기 제2 무기 미립자 물질들의 하중(loading)들의 합과 동일한 중량 하중(weight loading)에서 단일한 무기 미립자 물질만을 포함한다는 점에서만 상이한 동일한 조성의 비교대상(comparative)의 복합체 세라믹 분리기의 열 전도율보다 더 큰 열 전도율을 나타내는, 개요성 복합체 세라믹 분리기.

**청구항 28**

제27항에 있어서,

상기 비교대상의 복합체 세라믹 분리기 내의 상기 단일한 무기 미립자 물질은 상기 개요성 복합체 세라믹 분리기의 무기 미립자 물질들 중 하나와 동일한, 개요성 복합체 세라믹 분리기.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 그 전부가 여기에 참조로서 포함되는 2013년 4월 29일자로 제출된 미국 임시출원 61/817,119호의 35 U.S.C. § 119(e)에 따른 이익을 주장한다.

[0002] 본 개시는 일반적으로 다공성 막(membrane)들의 분야와 전기 전류 생성 셀들 및 전기 전류 생성 셀들 내에서의 사용을 위한 분리기들과 관련된다. 더 특별하게는, 이러한 개시는 무기 산화물 또는 다른 무기 물질을 포함하는 다공성 분리막 - 상기 막은 폴리올레핀 물질들로 구성된 다공성 분리막들에 비해 열 전도율이 증가되었음 -와 관계한다. 또한, 본 개시는, 증가된 열 전도율을 갖는 다공성 분리기들을 포함하는, 리튬 이온 셀들 및 캐패시터들과 같은, 전기 전류 생성 셀들에 관계한다.

**배경 기술**

[0003] 재충전 가능한 또는 2차 리튬 이온 배터리들, 재충전 불가능 또는 1차 리튬 배터리들 및 리튬-황 배터리들과 같은 다른 타입들을 포함하는, 리튬 배터리들은 전형적으로 플라스틱 분리기, 양 측 상에 코팅된 캐소드 층을 갖는 금속 기관, 또 다른 플라스틱 분리기, 및 양 측 상에 코팅된 애노드 층을 갖는 또 다른 금속 기관을 개입시킴으로써(interleaving) 만들어진다. 이러한 물질들의 스트립들의 정렬을 유지하기 위해서 및 다른 품질 상의 이유들 때문에, 이러한 개입은, 복잡하고 비싼, 자동적인 장비 상에서 이루어진다. 충분한 기계적인 강도 및 완결성(integrity)을 달성하기 위해, 분리기들 및 금속 기관들은 상대적으로 10 μm 이상의 두께로 두껍다. 예컨대, 애노드 코팅 층들을 위한 구리 금속 기관의 전형적인 두께는 10 μm이고, 캐소드 코팅 층들을 위한 알루미늄 금속 기관의 전형적인 두께는 12 μm이고, 플라스틱 분리기들은 전형적으로 12-20 μm 범위의 두께를 갖는다. 이러한 두꺼운 분리기들 및 금속 기관들은 전기 화학적으로 활성이지 않고 따라서 리튬 배터리들의 전극들 내의 전기 활성 물질의 부피는 더 작아진다. 이는 리튬 배터리들의 에너지 밀도 및 파워 밀도를 제한한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

[0004] 본 개시의 일 측면은 세라믹 입자들 및 고분자 바인더를 포함하는 다공성 배터리 분리기에 관계하고, 다공성 분리기는 35-50%의 기공률 및 10-50nm의 평균 기공 크기를 갖는다. 몇몇의 경우들에서, 세라믹 입자들은 무기 산화물 입자들 및 무기 질화물 입자들로 구성된 균으로부터 선택된다. 몇몇의 경우들에서, 다공성 분리기는 200° C의 온도에서 적어도 한 시간 동안 노출될 때 1% 미만의 수축률을 나타낸다. 몇몇의 경우들에서, 세라믹 입자들은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO(OH) 또는 보헤마이트(boehmite), AlN, BN, SiN, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, 및 이들의 조합들 중 적어도 하나를 포함한다. 몇몇의 경우들에서, 세라믹 입자들은 65-95%의 보헤마이트 및 나머지의 BN을 포함한다. 몇몇의 경우들에서, 세라믹 입자들은 65-95%의 보헤마이트 및 나머지의 AlN을 포함한다, 몇몇의 경우들에서, 평균 기공 크기는 10-90nm이다. 몇몇의 경우들에서, 기공들의 1% 미만이 10-90nm 외의 크기를 갖는다. 몇몇의 경우들에서, 기공률은 35-50%이다. 몇몇의 경우들에서, 고분자 바인더는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride; PVdF) 및 그 코폴리머들, 폴리비닐 에테르들, 우레탄들, 아크릴들, 셀룰로오스들, 스티렌-부타디엔 코폴리머들, 자연 고무들, 키토산, 니트릴 고무들, 실리콘 엘라스토머들, PEO 또는 PEO 코폴리머들, 폴리포스파젠들, 및 이들의 조합들로부터 선택되는 폴리머를 포함한다. 몇몇의 경우들에서, 다공성 분리기는 온도가 25° C로부터 50° C까지 올라가고 ASTM E1461 및 ASTM 1530 중 하나를 사용하여 테스트될 때 증가하는 열 전도율을 갖는다. 몇몇의 경우들에서, 분리기는 기공 부피를 갖고 기공 부피의 90% 초과는 100nm 미만의 기공 직경을 갖는 기공들을 포함한다.

[0005] 본 개시의 다른 측면은 애노드, 캐소드, 리튬염을 포함하는 무기 전해질(electrolyte), 및 유기 폴리머 및 세라믹 물질을 포함하는 다공성 분리층을 포함하는 전기화학적 셀과 관계하고, 다공성 분리층은 35-50%의 기공률 및 10-90nm의 평균 기공 크기를 갖고, 200° C의 온도에서 적어도 한 시간 동안 노출될 때 1% 미만의 수축률을 나타낸다. 몇몇의 경우들에서, 무기 세라믹 입자들은 무기 산화물 입자들 및 무기 질화물 입자들로 구성된 균으로부터 선택된다. 몇몇의 경우들에서, 무기 세라믹 입자들은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO(OH) 또는 보헤마이트(boehmite), AlN, BN, SiN, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, 및 이들의 조합들을 포함하고; 유기 폴리머는 PVdF 및 그 코폴리머들, 폴리비닐 에테르

들, 우레탄들, 아크릴들, 셀룰로식들, 스티렌-부타디엔 코폴리머들, 자연 고무들, 키토산, 니트릴 고무들, 실리 콘 엘라스토머들, PEO 또는 PEO 코폴리머들, 폴리포스파젠들, 및 이들의 조합들을 포함한다. 몇몇의 경우들에서, 평균 기공 크기는 25-35nm이다. 몇몇의 경우들에서, 기공률은 40-45%이다.

[0006] 본 개시의 또 다른 측면은 가요성의 다공성 복합체 분리기를 제조하는 방법과 관계한다. 방법은 분산을 형성하는 단계 - 상기 분산은 유기 고분자 물질, 무기 세라믹 물질, 및 용매를 포함함 -; 코팅을 형성하기 위해 분산을 기판에 도포하는(apply) 단계; 코팅을 건조 및 경화시키는 단계; 및 기판으로부터 코팅을 제거함으로써, 가요성의 다공성 복합체 분리기를 형성하는 단계를 포함하고, 다공성 분리기는 35-50%의 기공률 및 10-50nm의 평균 기공 크기를 갖고, 200° C의 온도에서 적어도 한 시간 동안 노출될 때 1% 미만의 수축률을 나타낸다. 몇몇의 경우들에서, 평균 기공 크기는 20-40nm이고 기공률은 40-45%이다. 몇몇의 경우들에서, 무기 세라믹 물질은 보헤마이트, BN 및 AlN 중 적어도 하나를 포함한다.

[0007] 본 개시의 또 다른 측면은 리튬 이온 배터리 내의 전극의 온도를 높이는 단계, 및 전극으로부터의 열을 분리기를 통해 제2 전극으로 전달하는 단계를 포함하는 배터리를 통해 열을 전달하는 방법과 관계하고, 분리기는 다공성 세라믹 입자들 및 폴리머를 포함하고, 분리기는 35-50%의 기공률을 갖고 10-50nm의 평균 기공 크기를 갖는다. 몇몇의 경우들에서, 평균 기공 크기는 20-40nm이다. 몇몇의 경우들에서, 분리기는 복수의 기공들을 갖고 기공들의 각각은 10-50nm의 직경을 갖는다. 몇몇의 경우들에서, 분리기는 복수의 기공들을 갖고 기공들 중 어느 것도 100nm 초과인 직경을 갖지 않는다. 몇몇의 경우들에서, 분리기는 40%-45%의 기공률을 갖는다. 몇몇의 경우들에서, 분리기는 200° C의 온도에서 적어도 한 시간 동안 노출될 때 1% 미만의 수축률을 나타낸다.

[0008] 본 개시의 또 다른 측면은 폴리머; 폴리머 내에 균일하게 분산된 제1 무기 미립자 물질; 및 폴리머 내에 균일하게 분산된 제2 무기 미립자 물질 - 제2 무기 미립자 물질은 제1 무기 미립자 물질과 크기 또는 조성 (composition)이 상이함 -를 포함하는 가요성 복합체 세라믹 분리기와 관계하고, 가요성 복합체 세라믹 분리기는 제1 및 제2 무기 미립자 물질들의 하중들의 합과 동일한 중량 하중에서 단일한 무기 미립자 물질만을 포함한다는 점에서만 상이한 동일한 조성의 비교대상의 복합체 세라믹 분리기의 열 전도율보다 더 큰 열 전도율을 나타낸다. 몇몇의 경우들에서, 비교대상의 복합체 세라믹 분리기 내의 단일한 무기 미립자 물질은 상기 가요성 복합체 세라믹 분리기의 무기 미립자 물질들 중 하나와 동일하다.

**도면의 간단한 설명**

[0009] 본 개시를 설명하는 목적을 위해, 특정한 실험 데이터가 도면들 내에서 도시된다. 본 개시는 그러나, 도시된 정확한 데이터로 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다.

도 1 및 2는 고분자 분리기 및 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 보헤마이트-기반의 분리기의 서모그램 (thermogram)을 나타낸다.

도 3은 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기의 그것과 비교된 고분자 분리기의 열 전도율(W/m-K 로 측정됨)의 차트를 나타낸다.

도 4는 고분자 분리기 물질, 세라믹-코팅된 고분자 분리기 물질, 및 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기의 열 전도율(W/m-K 로 측정됨)의 차트를 나타낸다.

도 5 및 6은 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기를 포함하는, 다양한 분리기 물질들의 치수 안정성을 나타내는 그래프들이다.

도 7 및 8은 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기를 포함하는, 다양한 분리기 물질들의 치수 안정성을 나타내는 그래프들이다.

도 9는 고분자 분리기 물질 및 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기 물질의 기공 크기 직경의 함수로서의 디퍼렌셜 인트루전(differential intrusion)의 그래프이다.

도 10은 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기 물질을 포함하는, 2가지의 분리기 물질들의 신장(extension) 퍼센트의 함수로서의 인장 강도(tensile stress)의 그래프이다.

도 11은 본 개시의 다양한 실시예들에 따른, 다양한 보헤마이트 및 질화 붕소(BN) 혼합물(blend)들의 입자 크기 분포의 그래프이다.

도 12는 본 개시의 다양한 실시예들에 따른, 다양한 보헤마이트 및 질화 알루미늄(alumina nitride; AlN) 혼합

물들의 입자 크기 분포의 그래프이다.

도 13은 본 개시의 다양한 실시예들에 따른, 다양한 보헤마이트 및 질화 붕소(BN) 혼합물들의, 액체 형태에서의, 점도 프로파일(viscosity profile)들의 그래프이다.

도 14는 본 개시의 일 실시예에 따른, 나노기공성 복합체 분리기를 마련하는 방법을 도시하는 흐름도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010] 다공성/나노기공성 무기 물질 및 유기 폴리머 물질의 복합체(composite)를 포함하는 나노기공성 복합체 분리기들이 개시된다. 이러한 복합체 분리기들은, 예컨대, 배터리들 및/또는 캐패시터들 내에서 사용될 수 있다. 무기 물질은  $Al_2O_3$ ,  $AlO(OH)$  또는 보헤마이트(boehmite),  $AlN$ ,  $BN$ ,  $SiN$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ , 또는 이들의 조합들을 포함할 수 있다. 유기 폴리머 물질은, 예컨대, 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride; PVdF) 및/또는 그 코폴리머들, 폴리비닐 에테르들, 우레탄들, 아크릴들, 셀룰로식들, 스티렌-부타디엔 코폴리머들, 자연 고무들, 키토산, 니트릴 고무들, 실리콘 엘라스토머들, 폴리에틸렌 산화물(polyethylene oxide; PEO) 또는 PEO 코폴리머들, 폴리포스파젠들, 또는 이들의 조합들을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 가요성 나노 기공성 복합체 분리기는 35%-50% 또는 40%-45% 의 기공률을 갖거나 10-50nm의 평균 기공 크기를 갖는다. 분리기는 기판을 무기 물질, 유기 물질, 및 용매를 포함하는 분산으로 코팅함으로써 형성될 수 있다. 코팅이 건조되면 코팅은 기판으로부터 제거될 수 있고, 따라서 나노기공성 복합체 분리기를 형성할 수 있다. 나노기공성 복합체 분리기는 200° C가 넘는 온도들에서 열 전도율 및 치수 안정성을 제공할 수 있다.

[0011] 일반적인 개요

[0012] 애노드 및 캐소드 간의 물리적인 접촉의 방지를 포함하면서, 필요한 전기화학적 에너지 공급을 위한 이온 수송을 용이하게 하는, 다공성의 분리기는 배터리 설계들에서 핵심적인 역할을 한다. 대형 포맷 리튬-이온 배터리들은 20-70° C의 평균 온도 범위에서 작동할 수 있으나, 배터리 충전 및/또는 방전에 있어서 스파이크(spike)들은 110° C가 넘는 것과 같은 배터리들의 단 기간의 온도들을 일으킬 수 있다. 리튬 이온 배터리들을 위해 사용되는 분리기들을 전형적으로, 고온들에서, 그 중에서도 화학적 브레이크다운(breakdown)에 의해 수축 및/또는 녹을 수 있는 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀 분리기들이다. 이러한 플라스틱 분리기들은 배터리들의 전극들의 서로로부터의 절연을 위해 요구되는 낮은 전기 전도도를 가지지만, 플라스틱 분리기들은 또한 매우 낮은 열전도율을 갖고 따라서 배터리 내에서의 열 소산이 느리고 비효율적이게 된다. 리튬 이온 배터리들은, 전기 및/또는 하이브리드 자동차들과 같은 점점 더 높은 용량의 어플리케이션들을 위해 활용되고 있고, 이러한 배터리들의 큰 크기 및 높은 파워 레이트(power rate) 때문에 개선된 안전성에 대한 요구가 매우 증가되고 있다. 몇몇의 경우들에서, 배터리 분리기들은 배터리 성능 및 안전성을 보장하기 위해 온도들 또는 200° C가 넘는 온도에서 치수 안정성(즉, 분리기 물질의 수축률 5.0% 미만)을 유지할 것이 요구될 수 있다. 세라믹-기반의 물질들을 갖는 폴리올레핀 분리기들의 코팅 및/또는 더 높게 녹는 폴리머-기반의 물질들(PET, 폴리아미드들, PVdF 등)을 선택하는 것은 열 안정성/배터리 고장 온도를 다소 증가시킬 수 있으나, 이러한 기법들은 비용을 증가시키며 기본적인 분리기 설계 이슈: 셀 전반에서의 빠르고, 효율적이고, 균일한 열 전달을 해결하지 못한다.

[0013] 따라서, 본 개시의 일 실시예에 따라, 전기적으로 고립되고(isolating), 열 전도성이 있고, 200° C가 넘는 온도들에서 치수 안정성을 유지하는, 나노기공성 무기 분리기 물질들이 개시된다. 일 실시예에서, 나노기공성 분리층은 무기 물질(또한 세라믹 및/또는 세라믹 필터 물질로 명명됨) 및 무기 물질을 함께 잡아두기(hold) 위한 바인더로서 동작하는 유기 폴리머를 포함한다. 이러한 나노기공성 복합체 분리기는 이를 전기 화학적 셀들을 위한 분리막으로서 적합하게 만드는 기계적 강도, 이온 전도도, 열 전도율, 전기 절연의 균형을 나타낸다. 적합한 무기 세라믹 물질들은, 예컨대,  $Al_2O_3$ ,  $AlO(OH)$  또는 보헤마이트(boehmite),  $AlN$ ,  $BN$ ,  $SiN$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ , 및 이들의 조합과 같은, 높은 열-전도율 세라믹 입자들을 포함할 수 있다. 나노기공성 복합체 분리기는, 몇몇의 실시예들에서, PVdF 및 그 코폴리머들, 폴리비닐 에테르들, 우레탄들, 아크릴들, 셀룰로식들, 스티렌-부타디엔 코폴리머들, 자연 고무들, 키토산, 니트릴 고무들, 실리콘 엘라스토머들, PEO 또는 PEO 코폴리머들, 폴리포스파젠들, 및 이들의 조합들을 포함하지만 여기에 제한되지 않는 것을 포함하는 유기 또는 무기 폴리머 물질을 갖는 하나 이상의 이러한 무기 물질들을 분산시킴으로써 형성될 수 있다.

[0014] 표 1은 여기에서 개시되는 나노기공성 복합체 분리기를 형성하기 위한 여러 적합한 예시 무기 세라믹 물질들을 제공한다. 무기 물질들은 자신의 대응하는 열 및 전기적 특성들에 따라 목록화된다(listed).

표 1

무기 물질	열 전도율(W/m-K)	부피 저항( $\Omega$ -cm)
h-BN	600/30*	$>10^{14}$
AlN	285	$>10^{14}$
Al2O3	30	$>10^{14}$
AlON	12.3	-
silica	1.3	$>10^{10}$
TiO2	11.7	$\sim 10^{12}$
ZrO2	1.7	$>10^{10}$

[0015]

육방정 질화 붕소(hexagonal-Boron Nitride; h-BN)의 열 전도율은, 몇몇의 실시예들에서, 그 방위(orientation)에 따라 600 또는 30이다. 표 1에서 보여지는 무기 물질들에 더하여, 무기 물질들은 보헤마이트, 또는 이러한 물질들의 여하한 조합을 포함할 수 있다. 보헤마이트는 600° C를 초과하는 온도들에서 까지 안정적인 수 있는 알루미나(alumina)의 수화된 형태(hydrated form)이다. 보헤마이트의 결정 구조는 8면체판(octahedral)이고 물결 모양의(corrugated) 층(layer)들 내에서 배열되고, 따라서 다른 알루미나 기반의 물질들보다 덜 수분을 픽업(pick-up)하는 경향이 있다. 몇몇의 실시예들에서, 나노기공성 복합체 분리의 다양한 특성들은 예컨대, 입자 크기, 유기 폴리머, 입자 크기 분포, 무기 물질의 기공률, 특정 표면 영역(area) 및/또는 나노기공성 물질의 표면 처리를 조절함으로써 맞추어질 수 있다. 몇몇의 실시예들에서, 복합체 분리의 입자 크기 분포는 보헤마이트를 다양한 비율들로 다양한 다른 무기 물질들과 혼합함으로써 커스터마이징될 수 있다. 예컨대, 나노기공성 분리기 물질은 순수한 보헤마이트(1% 미만의 불순물을 가짐)일 수 있고, 90%의 보헤마이트 및 10%의 BN 또는 AlN일 수 있고, 70%의 보헤마이트 및 30%의 BN 또는 AlN일 수 있다. 다양한 다른 비율들 및 이러한 무기 물질들의 조합들은, 본 개시를 고려하여, 명백할 것이고, 본 개시는 무기 물질들의 여하한 특정한 조합 또는 비율에 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 몇몇의 실시예들에서, 나노기공성 복합체 분리는 호모지니어스(homogeneous) 분리를 형성하기 위해 무기 입자들 및 무기 입자들을 함께 결합하기 위한 유기 고분자를 포함한다.

[0016]

[0017]

일 특정한 예시 실시예에서, 나노기공성 복합체 분리는 PVdF 폴리머를 갖는 보헤마이트 피그먼트(pigment)와 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone; NMP) 및 2-부탄올을 포함하는 유기 용매 혼합물 내의 분산제(dispersant)의 4:1 중량 혼합물을 혼합하고 이러한 혼합물(mixture)을 실리콘 릴리즈 필름(release film)에 코팅함으로써 마련되었다. 다른 실시예들에서, 용매는 다른 적합한 용매들 또는 예컨대, 벤젠, 에틸 벤젠, 톨루엔, 크실렌, MEK, NMP 또는 2-부탄올과 같은 용매들의 조합들을 포함할 수 있다. 오븐 건조 및 그 다음으로 릴리즈 기관으로부터의 박리(delamination) 후, 20  $\mu$ m 두께의 다공성 보헤마이트-기반의 분리가 획득되었다. 이러한 분리의 기공률은 대략 42%이며, 분리는 220° C에서 1시간 동안 오븐에서 가열된 때 1% 미만의 수축률이 나타났다. 또 다른 실시예에서, 나노기공성 복합체 분리는 유사한 가열 조건들 하에서 0.5% 미만의 수축률이 나타났다.

[0018]

또 다른 예시 실시예에서, 유기 폴리머 물질은 Solvay® Solef 5130 PVdF와 같은 고 분자량 등급(grade)일 수 있다. 이러한 특정한 유기 물질은 전류 콜렉터들에 대한 강한 접착을 제공하고, 특정한 예시에서 나노기공성 복합체 분리는 Solef 5130 1 중량부에 대해 보헤마이트 4.5 중량부를 포함한다. 다른 실시예들에서, 소량의 코-모노머의 혼합(incorporation)은 분리기 물질의 응집 강도를 향상시킬 수 있다. 몇몇의 실시예들에서 유기 폴리머에 대한 무기 산화물의 비율을 감소시키는 것은 그 기계적 강도를 증가시키는 반면 기공률 및 분리기 물질의 사이클링 레이트 능력(cycling rate capability)을 낮출 것이다.

[0019]

또 다른 예시 실시예에서, 나노기공성 복합체 분리는 35-50%의 기공률을 가질 수 있고, 전체의 분리기 물질에 걸쳐 균일한 기공 분포를 가지며, 추가로/또는 20-40nm의 평균 기공 직경을 가질 수 있다. 실시예들의 상이한 세트들에 있어서, 분리기의 기공률은 40-45%이다. 실시예들의 다른 세트들에서, 무기 물질은 100nm, 90nm, 80nm, 70nm, 60nm, 50nm, 또는 40nm 이하의 기공들을 포함할 수 있다. 또 실시예들의 또 다른 세트들에서, 1% 미만 또는 0.1% 미만의 기공들이 100nm, 90nm, 80nm, 70nm, 60nm, 50nm, 또는 40nm 미만이 된다. 실시예들의 다른 세트들에서, 평균 기공 크기는 10-50nm, 20-40nm, 또는 25-35nm이다. 실시예들의 또 다른 세트들에서, 99% 초과

또는 99.9% 초과 복합체 분리기의 기공들이 10-90nm, 10-50nm, 20-40nm, 또는 25-35nm이다. 나노기공성 복합체 분리기는 분리기 물질이 제조 동안 지향되지 않으면(not oriented) 기계 방향(샘플의 길이를 따르는)에서 가로지르는 방향(샘플의 폭을 따르는)과 유사한 특성들을 나타낸다.

[0020] 휴대용 컴퓨터들 및 다른 어플리케이션들을 위해 리튬 배터리들 내에서 일반적으로 사용되는 원통형 금속 셀들과는 대조적으로, 차량을 위한 많은 리튬 배터리들은 평면형(flat) 또는 다변한(prismatic) 디자인이다. 몇몇의 경우들에서, 차량들 또는 다른 어플리케이션들을 위한 고 에너지 및 경제성 있는 리튬 배터리들을 제조하는 것은 각 배터리 내에서 전기 활성 물질의 비율 또는 부피 센트를 증가시키는 것 및 배터리를 제작하기 위한 자동화된 설비의 복잡성 및 비용을 절감하는 것과 관련된다. 몇몇의 실시예들에서, 더 얇은 분리기 및/또는 금속 기판 층들을 구현함으로써 리튬 배터리는 전기 활성 물질의 내용물을 증가시킬 수 있다. 이러한 리튬 배터리들은, 예컨대, 휴대용 컴퓨터 배터리들을 위해 활용되는 와인딩 장비(winding equipment)와 같은 것보다 예컨대, 더 적은 복잡성 및 더 적은 비용의 자동화된 처리 장비 상에서 제작될 수 있다. 몇몇의 실시예들에서, 자동화된 처리 장비는 특히 평면형 또는 다변한 배터리들의 제작을 위해 개조될(adapted) 수 있다.

[0021] 일 실시예에서, 소기의 비율들로 무기 물질, 폴리머 물질, 및 용매를 포함하는 분산(dispersion)이 마련될 수 있다. 분산은 그 다음으로 임시 캐리어 기판 상에 코팅될 수 있고 기판으로부터 제거되기 전에 소기의 기계적인 특성들을 획득하기 위해 건조 및/또는 경화가 허용될 수 있다. 건조 및/또는 경화되면, 혼합 물질은 기판으로부터 제거될 수 있고(또는 기판이 혼합 물질로부터 제거될 수 있음), 따라서, 나노기공성 복합체 분리기를 형성할 수 있다. 다양한 실시예들에서, 다공성 분리층은 5-50 μm, 10-30 μm, 7-20 μm 또는 2015-25 μm의 두께를 갖는 필름일 수 있다.

[0022] 나노기공성 복합체 분리기 예시들

[0023] 도 1 및 2는 고분자 분리기 및 일 실시예에 따라 마련된 보헤마이트-기반의 분리기의 적외선 카메라(FLIR 모델 8300)를 사용하여 생성된 서모그램들을 나타낸다. 도 1은 가열된 스테인리스 스틸 기판에 노출한 폴리에틸렌 분리기 필름의 서모그램을 나타내고, 도 2는 유사한 방식으로 가열된 스테인리스 스틸 기판에 노출된 유사한 두께의 보헤마이트-기반의 분리기 필름의 서모그램을 나타낸다. 도 1의 밝은 패치들(101)은 증가된 열 집중(concentration) 영역(area)에 대응하고, 더 어두운 패치들(103)은 감소된 열 집중 영역에 대응한다. 도 2의 보헤마이트-기반의 분리기에서 관찰되는 균일한 열 분포는 플라스틱 분리기를 갖는 것에서 보여지는 불균일한 열 분포와 비교하여 분명하다.

[0024] 도 3은 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기의 그것과 비교된 고분자 분리기의 열 전도율(W/m-K 로 측정됨)의 차트를 나타낸다. 도 3에서의 측정들은 Netszch® 인스트루먼트, 빌링턴, MA의 LFA-447를 사용하여 레이저 플래시(과도(transient))에 의한 ASTM E1461방법에 따라 이루어진다. 이러한 측정은 전형적인 폴리올레핀 분리기 물질에 비해 나노기공성 복합체 분리기의 더 높은 열 전도율을 나타낸다. 컬럼들(301 및 303)은 25° C 및 50° C의 온도들에 각각 노출된 나노기공성 복합체 분리기의 열 전도율을 기록하고, 컬럼들(305 및 307)은 25° C 및 50° C의 온도들에 각각 노출된 폴리올레핀 분리기 물질의 열 전도율을 기록한다. 이러한 특정한 실시예에서, 사용된 폴리올레핀 분리기 물질은 18 μm 두께의 Tonen® 트리-레이어(tri-layer)이고, 나노기공성 복합체 분리기기는 21 μm 두께이고 Solvay® Solef 5130에 대한 보헤마이트(Disperal® 10SR)의 비가 4.5:1로 구성된다. 도 3에서 볼 수 있는 것처럼, 나노기공성 복합체 분리기의 열 전도율은 유사한 두께의 폴리올레핀 분리기의 그것 보다 4배 더 크다. 향상된 열 전도율은, 몇몇의 실시예들에서 온도가 25° C에서 50° C로 증가될 때, 더 증가된다. 온도에 따라 증가하는 열 전도율의 이러한 특성은 리튬 이온 배터리들이 셀 동작 동안 발생하는 열에 의해 전형적으로 50° C 정도의 온도들에서 동작하기 때문에 리튬 이온 배터리들의 안전성을 위해 특히 유용하다. 셀 전반에 걸쳐 열을 빠르고 균일하게 분포시키는 것이 여하한 "핫 스팟" 또는 다른 불균일하게 가열된 영역들로부터의 열의 국지적인 증강을 최소화하기 위해 중요하다.

[0025] 도 4는 고분자 분리기 물질, 세라믹-코팅된 고분자 분리기 물질, 및 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기의 열 전도율(W/m-K 로 측정됨)의 차트를 나타낸다. 도 4에서 기록된 열 전도율들은 보호된 ASTM E1530 핫 플레이트(정상 상태) 방법에 따라 예측된 편차 ±3.0%로 측정되었다. 이러한 측정은 전형적인 고분자 분리기 물질 및 세라믹-코팅된 고분자 분리기 물질에 비해 나노기공성 복합체 분리기의 더 높은 열 전도율을 나타낸다. 측정된 샘플들은, 특히 이러한 예시에서, 도 3에서 측정된 2가지의 분리기 물질들을 포함하고, 또한, 18 μm 두께의 Tonen® 트리-레이어의 각 층을 고분자 바인더 물질에 대한 보헤마이트의 비가 5.5:1인 것을 포함하는 3.5 μm 층으로 코팅하는 것으로부터 제작된 제3 샘플을 포함한다. 컬럼들(401 및 403)은 25° C 및 50° C의 온도들에서 각각 측정된 나노기공성 복합체 분리기의 열 전도율을 기록하고, 컬럼들(405 및 407)은 25° C

및 50° C의 온도들에서 각각 측정된 폴리올레핀 분리기 물질의 열 전도율을 기록하고, 컬럼들(409 및 411)은 25° C 및 50° C의 온도들에서 각각 측정된 세라믹-코팅된 고분자 분리기 물질의 열 전도율을 기록한다. 이러한 특정한 실시예에서, 나노기공성 복합체 분리기의 열 전도율은 유사한 두께의 폴리올레핀 분리기의 그것의 약 2배인 반면, 세라믹-코팅된 분리기 물질은 폴리올레핀 분리기 물질의 그것에 비해 열 전도율에 있어서 약 20%의 근소한 개선을 보여준다.

[0026] 도 5 및 6은 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기를 포함하는, 다양한 분리기 물질들의 치수 안정성을 나타내는 그래프들이다. 도 5는 샘플들의 길이를 따라 측정된 다양한 분리기 물질들의 온도의 함수로서 치수 변화( $\mu\text{m}$ 로 측정됨)를 나타내는 그래프이고, 도 6은 물질 샘플들의 폭을 따라 측정된 치수 변화를 나타내는 그래프이다. 도 5 및 6에서 도시된 예시 실시예들에서, 501은 고분자 분리기 물질의 치수 변화를 나타내는 그래프이고, 503은 일-측이 세라믹-코팅된 고분자 분리기 물질의 치수 변화를 나타내는 그래프이고, 505는 양-측이 세라믹-코팅된 고분자 분리기 물질의 치수 변화를 나타내는 그래프이고, 507은 본 개시의 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기의 치수 변화를 나타내는 그래프이다. 이러한 특정한 실시예에서, 그래프(501)에 대응하는 고분자 분리기는 18  $\mu\text{m}$ 의 두께 및 300sec/100cc의 걸리 투기도(Gurley air permeability)를 갖는 Tonen® 트리-레이어 폴리올레핀이었다. 그래프(503)에 대응하는 분리기는 단일한 층 상에서 Arkema Kynar® 761에 대한 보헤마이트(Disperal® 10SR)의 비가 5.5:1인 것을 포함하는 3.5  $\mu\text{m}$ 층으로 코팅되었고, 상기 분리기는 470sec/100cc의 걸리 투기도를 가졌다. 그래프(505)에 대응하는 분리기는 양 측 상에서 Arkema Kynar® 761에 대한 보헤마이트(Disperal® 10SR)의 비가 5.5:1인 것을 포함하는 3.5  $\mu\text{m}$ 층으로 코팅되었고, 상기 분리기는 600sec/100cc의 걸리 투기도를 가졌다. 그래프(507)에 대응하는 Solvay® Solef 5130에 대한 보헤마이트(Disperal® 10SR)의 비가 4.5:1인 것으로 구성된 나노기공성 복합체 분리기는, 21  $\mu\text{m}$ 두께이며, 900sec/100cc의 걸리 투기도를 가지며, 40%의 기공률을 가졌다. 도 5 및 6에서 보여지는 것처럼, 고분자 분리기(501) 및 세라믹-코팅된 고분자 분리기들(503 및 505)의 치수 안정성은 100-170° C에서 심하게 변하지만, 나노기공성 복합체 분리기(507)은 200° C를 넘어서도 높은 치수 안정성을 잘 유지한다.

[0027] 도 7 및 8은 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기를 포함하는, 다양한 분리기 물질들의 치수 안정성(퍼센트 수축률로서 측정됨)을 나타내는 그래프들이다. 도 7은 샘플들의 길이를 따라 측정된 다양한 분리기 물질들의 온도의 함수로서 퍼센트 수축률을 나타내는 그래프이고, 도 8은 다양한 물질 샘플들의 폭을 따라 측정된 퍼센트 수축률을 나타내는 그래프이다. 도 7 및 8에서 그래프화된 퍼센트 수축률은 선형 수치 변화들을 측정하기 위한 ASTM 1204 표준 테스트 방법에 따라 한 시간 동안 억제되지 않고(unrestrained) 측정되었다. 도시된 예시 실시예들에서, 701은 고분자 분리기 물질의 퍼센트 수축률을 나타내는 그래프이고, 703은 일-측이 세라믹-코팅된 고분자 분리기 물질의 퍼센트 수축률을 나타내는 그래프이고, 705는 양-측이 세라믹-코팅된 고분자 분리기 물질의 퍼센트 수축률을 나타내는 그래프이고, 707은 본 개시의 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기의 퍼센트 수축률을 나타내는 그래프이다. 이러한 특정한 실시예에서, 그래프들(701, 703, 705 및 707)에 대응하는 다양한 분리기들은 그래프들(501, 503, 505 및 507) 각각을 참조하여 설명된 것과 동일한 분리기들이었다. 도 7 및 8에서 볼 수 있는 것처럼, 고분자 분리기 물질(701) 및 제1 세라믹-코팅된 고분자 분리기(703)의 퍼센트 수축률은 100° C가 넘는 온도들에서 현저하게 증가한다. 제2 세라믹-코팅된 고분자 분리기 물질(705)은 퍼센트 수축률에 있어서 덜 현저한 증가를 경험하지만, 나노기공성 복합체 분리기 물질(707)은 160° C가 넘는 온도들에서도 0.5% 또는 그 미만의 낮은 퍼센트 수축률을 유지한다.

[0028] 도 9는 고분자 분리기 물질 및 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기 물질의 기공 크기 직경( $\mu\text{m}$ 로 측정됨)의 함수로서의 디퍼렌셜 인트루전(differential intrusion)(mL/g 로서 측정됨)의 로그의 그래프이다. 이러한 특정한 실시예에서, 901은, 약 40%의 기공률을 갖고, Solvay® Solef 5130에 대한 보헤마이트(Disperal® 10SR)의 비가 4.5:1인 것을 포함하는, 20  $\mu\text{m}$  두께의 나노기공성 복합체 분리기의 디퍼렌셜 인트루전을 나타내는 그래프이고, 903은 18  $\mu\text{m}$  두께의 Tonen® 트리-레이어 고분자 분리기 물질의 디퍼렌셜 인트루전을 나타내는 그래프이다. 이러한 실시예에서 볼 수 있는 것처럼, 기공 나노기공성 복합체 분리기에 대응하는 기공 크기 분포(901)는 약 30nm에 집중되고, 고분자 분리기에 대응하는 분포(903)와 비교하여 더 작은 중간 크기를 갖는다. 몇몇의 실시예들에서, 이러한 좁은 기공 크기 분포 및 작은 평균 크기는, 국지화된 단락-회로들을 야기할 수 있는, 분리기의 수지상의 투과(dendritic penetration)의 위험을 최소화할 수 있다. 다른 실시예들에서, 나노기공성 복합체 분리기의 기공 크기 분포는 10-90nm, 10-50nm, 20-40nm 또는 25-35nm에 집중될 수 있다. 기공 크기는, 몇몇의 실시예들에서, 나노기공성 복합체 분리기의 형성 파라미터(formulation parameter)들을 통해 맞추어질 수 있다. 전술된 것처럼, 유기 폴리머에 대한 무기 산화물의 비율을 감소시키는 것은 물질의 기계적 강도를 증가시키는 반면 기공률 및 사이클링 레이트 능력을 낮출 것이다.

- [0029] 도 10은 본 개시의 일 실시예에 따라 마련된 나노기공성 복합체 분리기 물질을 포함하는, 2가지의 분리기 물질들의 신장 퍼센트의 함수로서의 인장 강도(psi로 측정됨)의 그래프이다. 1001은 18  $\mu\text{m}$  두께의 Tonen® 트리-레이어 고분자 분리기 물질의 인장 강도를 나타내는 그래프이고, 1003은, 약 40%의 기공률을 갖고, Solvay® Solef 5130에 대한 보헤마이트(Disperal® 10SR)의 비가 4.5:1인 것을 포함하는, 20  $\mu\text{m}$  두께의 나노기공성 복합체 분리기의 인장 강도를 나타내는 그래프이다. 이러한 특정한 실시예에서, 그래프들(1001 및 1003)에 대응하는 분리기들은 그래프들(503, 503, 505 및 507) 각각을 참조하여 설명된 것과 동일한 분리기들이었다. 미국 어드밴스드 배터리 컨소시엄(U.S. Advanced Battery Consortium; USABC)의 목표 인장 강도는 1000psi이며, 선(1005)에 의해 표시되어 있다. 도 10에서 그래프화된 인장 강도들은 얇은 플라스틱 시팅(sheeting)의 인장 특성들을 측정하기 위한 ASTM D882-00 표준 방법을 사용하여 물질 샘플들의 길이를 따라 측정되었다. 또 다른 실시예에서, 나노기공성 복합체 분리기(1003)는 고분자 분리기 물질(1001)의 압축 강도의 두배 보다 더 큰 것을 갖는다.
- [0030] 도 11은 본 개시의 다양한 실시예들에 따른, 다양한 보헤마이트 및 질화 붕소(BN) 혼합물들의 입자 크기 분포( $\mu\text{m}$  입자 크기의 함수로서의 부피 퍼센트)의 그래프이다. 일 특정한 실시예에서, 사용된 BN은 Saint-Gobain® Carbotherm PCTP05이다. 이러한 예시에서 볼 수 있는 것처럼, 본 개시의 3 가지의 실시예들에 따라, 1101은 100%의 보헤마이트 물질의 입자 크기 분포를 나타내는 도표이고, 1103은 90%의 보헤마이트 및 10%의 BN을 포함하는 조성의 입자 크기 분포를 나타내는 도표이고, 1105는 70%의 보헤마이트 및 30%의 BN을 포함하는 조성의 입자 크기 분포를 나타내는 도표이다. 보헤마이트 물질 분포(1101)의 모드는 약 0.1  $\mu\text{m}$ 에 있다. 이러한 특정한 예시에서 보헤마이트 물질 분포(1101)는 단일한 모드를 포함하지만, 90%의 보헤마이트 조성(1103) 및 70%의 보헤마이트 조성(1105)은 각각, 약 0.15-0.19  $\mu\text{m}$  및 약 2-3  $\mu\text{m}$ 에서, 이중 모드(bimodal) 분포를 표시한다.
- [0031] 도 12는 본 개시의 다양한 실시예들에 따른, 다양한 보헤마이트 및 질화 알루미늄(alumina nitride; AlN) 혼합물들의 입자 크기 분포( $\mu\text{m}$  입자 크기의 함수로서의 부피 퍼센트)의 그래프이다. 이러한 예시에서 볼 수 있는 것처럼, 본 개시의 3 가지의 실시예들에 따라, 1201은 100%의 보헤마이트 물질의 입자 크기 분포를 나타내는 도표이고, 1203은 90%의 보헤마이트 및 10%의 AlN을 포함하는 조성의 입자 크기 분포를 나타내는 도표이고, 1205는 70%의 보헤마이트 및 30%의 AlN을 포함하는 조성의 입자 크기 분포를 나타내는 도표이다. 일 실시예에서, 보헤마이트 물질 분포(1201)의 모드는, 도 11에서 그래프화된 보헤마이트 물질 분포(1101)와 유사하게, 약 0.1  $\mu\text{m}$ 에 있다. 이러한 특정한 예시에서 보헤마이트 물질 분포(1201)는 단일한 모드를 포함하지만, 90%의 보헤마이트 물질(1203) 및 70%의 보헤마이트 물질(1205)은 각각 이중 모드 분포를 표시한다. 90%의 보헤마이트 물질 분포(1203)의 모드들은 약 0.15-0.19  $\mu\text{m}$  및 약 8-11  $\mu\text{m}$ 에 있고, 70%의 보헤마이트 물질 분포(1205)의 모드들은 약 0.12-0.18  $\mu\text{m}$  및 약 7-10  $\mu\text{m}$ 에 있다.
- [0032] 몇몇의 실시예들에서, 무기 입자들은 2, 3 또는 그 이상의 모드들 주위에서 그룹화되는 상이한 크기들일 수 있다. 상이한 크기들의 입자들의 다중-모드 분포를 사용함으로써, 입자들이, 분리기의 기공률을 유지 또는 개선시키면서 증가된 열 전달 및 더 좋은 압축 강도를 제공하도록, 분리기 내의 구성(configuration) 내에서 밀집(packed)될 수 있을 것이다. 상이한 모드들 주위에서 그룹화되는 입자들은 동일 또는 상이한 조성일 수 있다. 예컨대, 약 100nm에서 집중된 모드 분포를 갖는 보헤마이트 입자들은 약 2  $\mu\text{m}$ 에서 집중된 모드 분포를 갖는 추가적인 보헤마이트 입자들과 결합될 수 있다. 다른 실시예들에서, 약 100nm에서 집중된 모드 분포를 갖는 보헤마이트 입자들은 약 2  $\mu\text{m}$ 에서 집중된 모드 분포를 갖는 AlN 또는 BN 입자들과 결합될 수 있다. 제2 모드에서의 입자 크기에 대한 제1 모드에서의 입자 크기의 비는, 예컨대, 1:2, 1:3, 1:5 또는 1:10보다 더 클 수 있다. 다른 실시예들에서, 2가지의 모드들의 입자 크기들의 비는 예컨대, 1:100, 1:50, 1:20, 1:10, 1:5 또는 1:3보다 더 작을 수 있다. 분리기에서 사용된 2가지의 상이한 크기의 입자들의 합(amount)들의 비(wt/wt)는 1:1, 2:1, 5:1 또는 10:1보다 더 클 수 있다.
- [0033] 도 13은 본 개시의 다양한 실시예들에 따른, 다양한 보헤마이트 및 질화 붕소(BN) 혼합물들의, 액체 형태에서의, 점도 프로파일들(rmps의 스핀들 속도의 함수로서의 cPs 점도로서 측정됨)의 그래프이다. 이러한 예시에서 볼 수 있는 것처럼, 본 개시의 3 가지의 실시예들에 따라, 1301은 100%의 보헤마이트 물질의 점도 프로파일을 나타내는 도표이고, 1303은 90%의 보헤마이트 및 10%의 BN을 포함하는 조성의 점도 프로파일을 나타내는 도표이고, 1305는 70%의 보헤마이트 및 30%의 BN을 포함하는 조성의 점도 프로파일을 나타내는 도표이다.
- [0034] 몇몇의 실시예들에서, BN-변경된 조성들(1103-1105 및 1303-1305)은 이중 모드의 입자 크기 분포에 의해 가능해지는 혼합된 필터의 고밀도의 밀집(dense packing)에 의해 순수한 보헤마이트 조성보다 더 높은 열 전도율들을 가질 수 있다. 유사하게, AlN-변경된 조성들(1203-1205)은 AlN-변경된 조성들의 이중 모드의 입자 크기 분포에

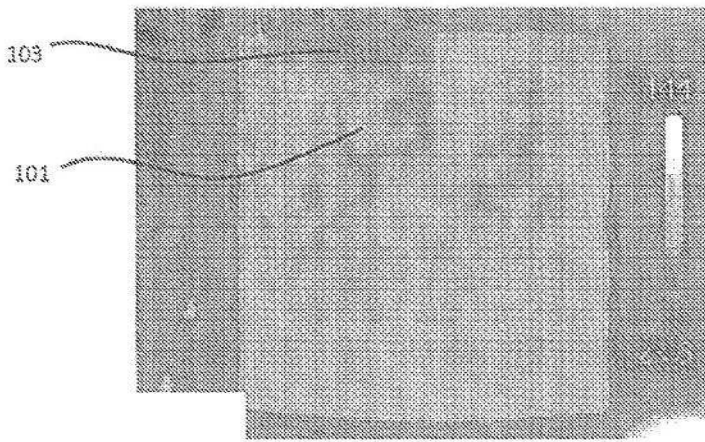
의해 순수한 보헤마이트 조성보다 더 높은 열 전도율을 가질 수 있다.

[0035] 도 14는 본 개시의 일 실시예에 따른, 나노기공성 복합체 분리기를 마련하는 방법을 도시하는 흐름도이다. 방법은 무기 입자들을 용매와 혼합하는 단계(1401)에 의해 시작한다. 몇몇의 실시예들에서, 무기 입자들은  $Al_2O_3$ ,  $AlO(OH)$  또는 보헤마이트,  $AlN$ ,  $BN$ ,  $SiN$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ , 또는 이들의 조합들을 포함하고, 용매는 톨루엔, 크실렌, ME, NMP, 2-부탄올, 또는 여하한 다른 적합한 용매 또는 이들의 조합들을 포함할 수 있다. 방법은 분산을 형성하기 위한 고분자 바인더 물질을 추가하는 단계(1402)와 함께 계속될 수 있다. 몇몇의 실시예들에서, 고분자 바인더 물질은 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride; PVdF) 및 그 코폴리머들, 폴리비닐 에테르들(polyvinyl ethers), 우레탄들(urethanes), 아크릴들(acrylics), 셀룰로식들(cellulosics), 스티렌-부타디엔 코폴리머들(styrene-butadiene copolymers), 자연 고무들(natural rubbers), 키토산(chitosan), 니트릴 고무들(, nitrile rubbers), 실리콘 엘라스토머들(silicone elastomers), PEO 또는 PEO 코폴리머들, 폴리포스파젠들(polyphosphazenes), 또는 이들의 조합들을 포함할 수 있다. 방법은 분산을 기관 상으로 코팅하는 단계(1403) 및 분산을 건조/경화하는 단계(1404)와 함께 계속될 수 있고, 따라서 나노기공성 복합체 분리기를 형성할 수 있다. 건조되면, 방법은 기관으로부터 나노기공성 복합체 분리기를 제거하는 단계(1405)와 함께 계속될 수 있다.

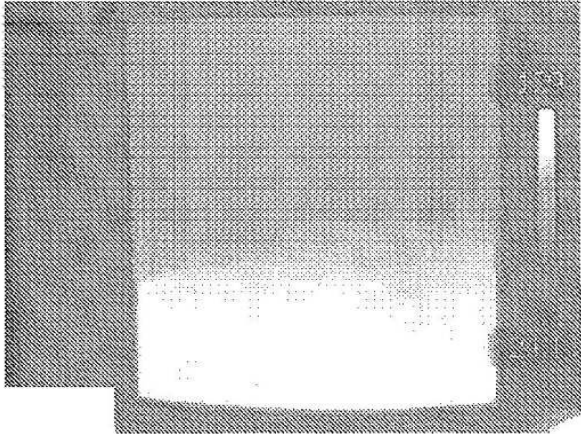
[0036] 본 개시는 상세하게, 그 특징하고 일반적인 실시예들을 참조하여 설명되었으나, 본 개시의 의도(sprit) 및 범위로 부터 벗어나지 않는 다양한 변경들 및 개조들이 여기에서 이루어질 수 있음은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백하다.

**도면**

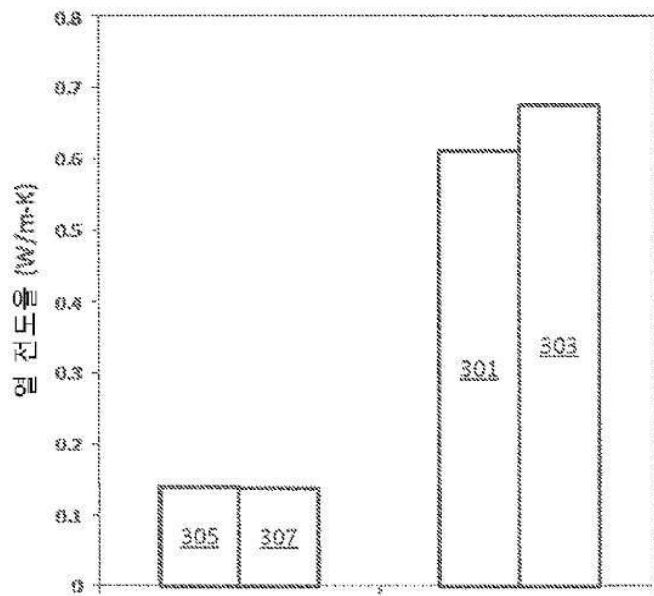
**도면1**



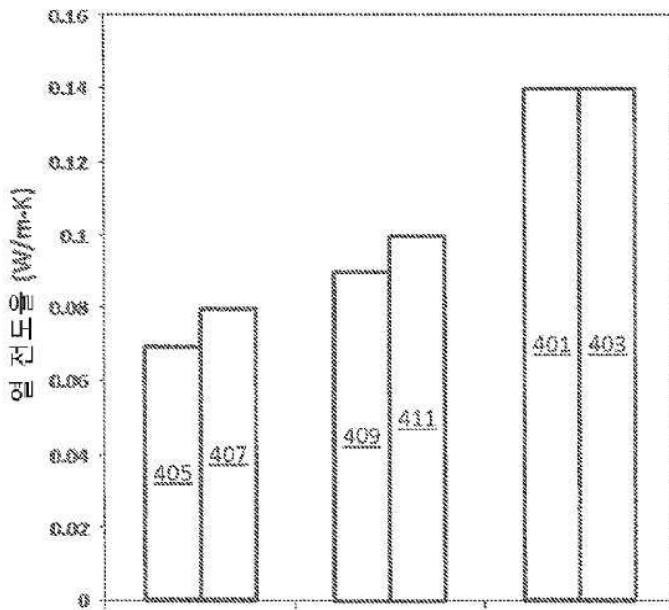
도면2



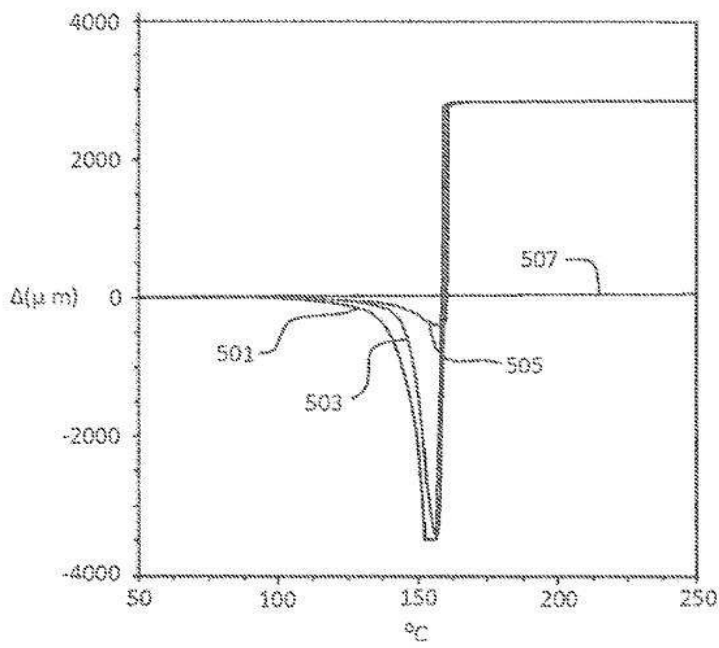
도면3



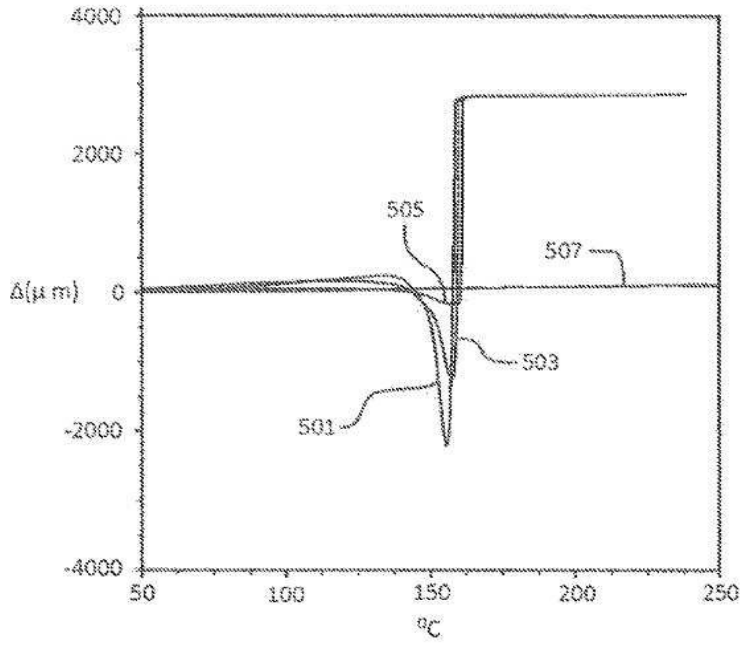
도면4



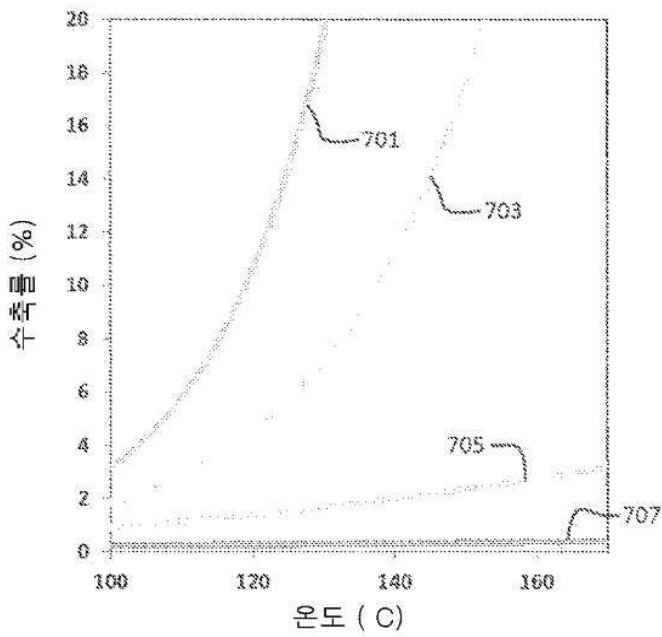
도면5



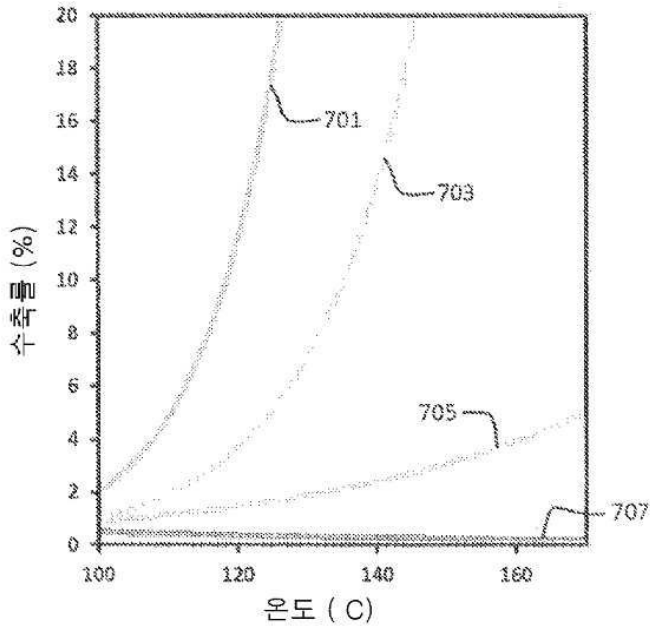
도면6



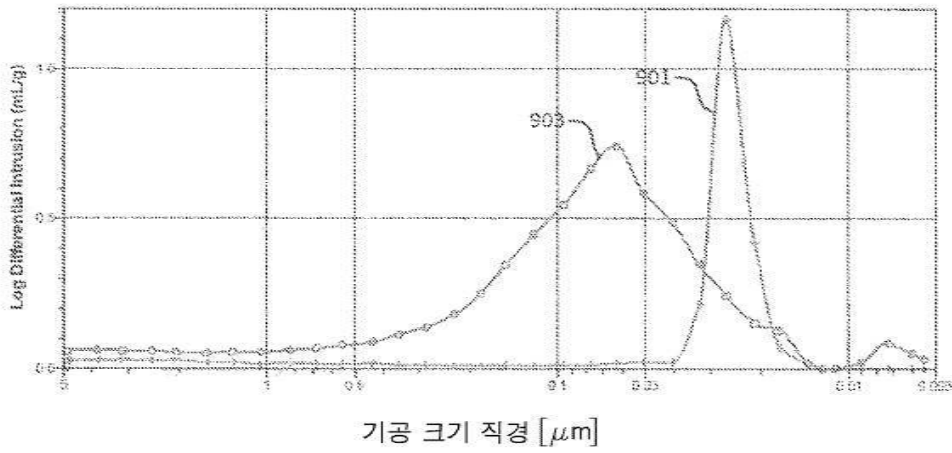
도면7



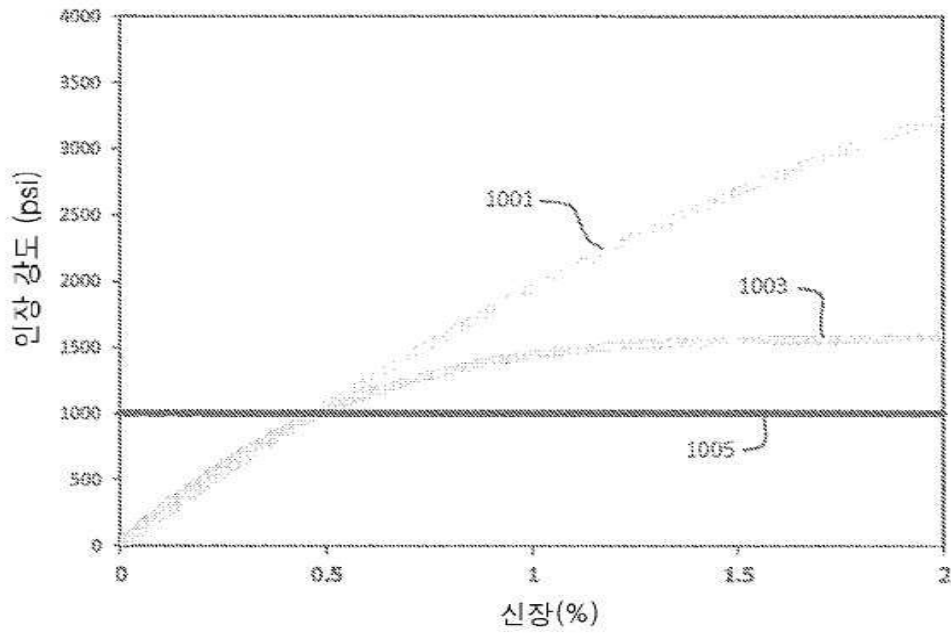
도면8



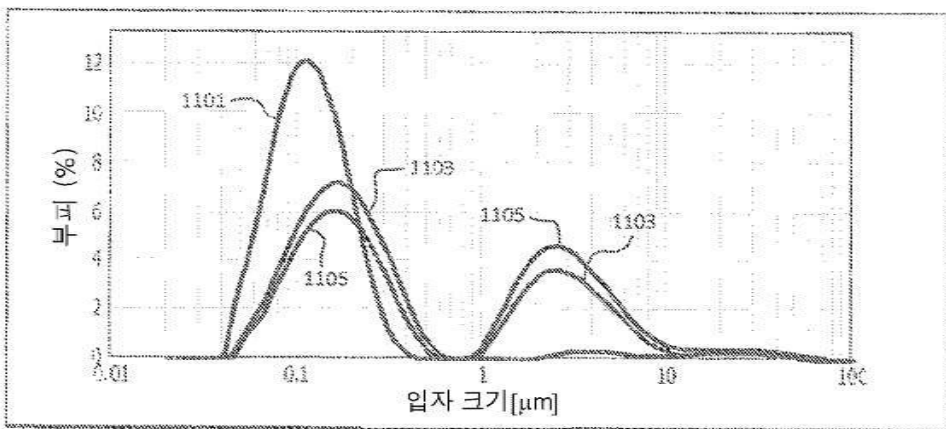
도면9



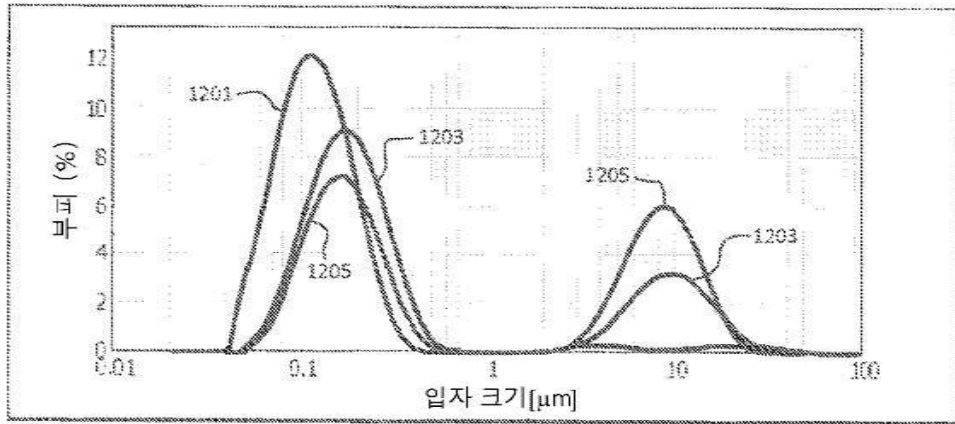
도면10



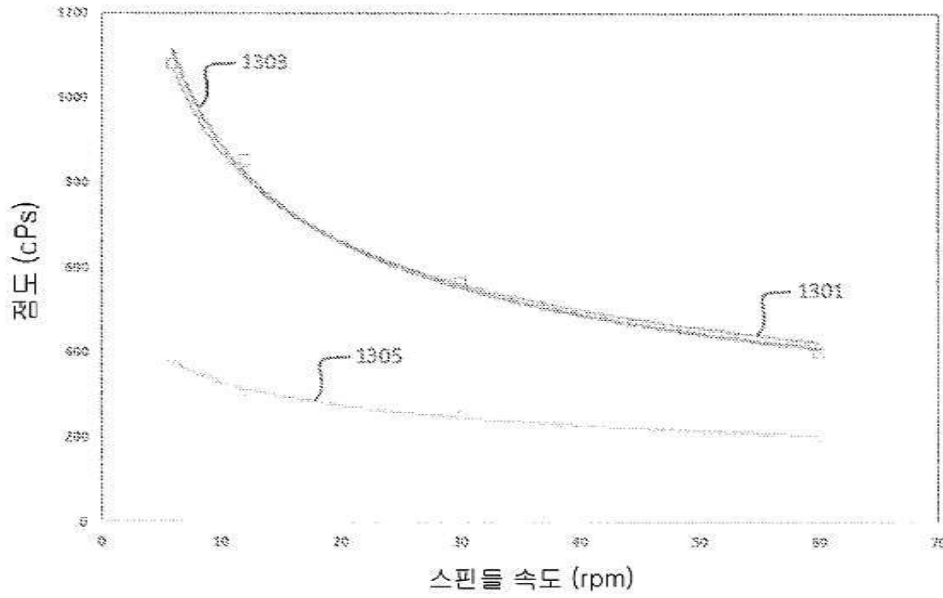
도면11



도면12



도면13



도면14

